

===== WPI =====

TI - Ink jet recording medium for multicolored recording with excellent color tone - comprises base material with porous ink receiving layer containing carboxylic acid with specified number of carbon atoms

AB - JP11309943 NOVELTY - The ink jet recording medium has an ink absorbing base material in which a porous ink receiving layer is formed. Carboxylic acid containing 8 or more carbon atoms is present in the base material or ink receiving layer. The pore volume per unit area of base material (having a mean pore radius triple than that of base material with the ink receiving layer) is 2-1000 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.

- USE - For multicolored recording with excellent color tone.

- ADVANTAGE - The recording medium provides high density recorded image or character. The medium has excellent ink absorptivity suitable for multicolored recording with excellent color tone. Oozing of ink from the print is reduced when the water droplets are dispersed on the printed surface.

- (Dwg.0/0)

PN - JP11309943 A 19991109 DW200005 B41M5/00 005pp

PR - JP19980132594 19980428

PA - (ASAG ) ASahi GLASS CO LTD

MC - E10-C04E E10-C04L G05-F03

DC - E19 G03 P75

IC - B41J2/01 ;B41M5/00 ;D21H27/00

AN - 2000-057117 [05]

===== PAJ =====

TI - MEDIUM FOR INK JET RECORDING

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording medium which presents clear color tone, has an excellent ink absorbing power and causes little blotting of ink even when a water drop scatters thereon.

- SOLUTION: A base or a porous ink receiving layer of a medium for ink jet recording wherein the ink receiving layer is formed on the base is made to contain an 8 or higher C carboxylic acid. On the occasion, the pores of the base of which the radiuses are three times or less larger than the average radius of the pores of the ink receiving layer are made to have a volume of 2-1000 cm<sup>3</sup> /m<sup>2</sup> per unit area of the base.

PN - JP11309943 A 19991109

PD - 1999-11-09

ABD - 20000229

ABV - 200002

AP - JP19980132594 19980428

PA - ASahi GLASS CO LTD

IN - WAKABAYASHI MASAKO

I - B41M5/00 ;B41J2/01 ;D21H27/00

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-309943

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

B 4 1 J 2/01

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

D 2 1 H 27/00

D 2 1 H 5/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-132594

(22) 出願日 平成10年(1998)4月28日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 若林 昌子

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡邊 順之

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用媒体

(57) 【要約】

【課題】 色調が鮮明で、インクの吸収能に優れ、水滴が飛散してもインクしみ出しの少ないインクジェット記録媒体の提供。

【解決手段】 基材上に多孔質インク受容層を形成したインクジェット記録用媒体の基材またはインク受容層中に炭素数8以上のカルボン酸を含有させる。その際基材の有する、インク受容層の持つ細孔の平均半径の3倍以下である半径の細孔容積を基材の単位面積当たり2~1000cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インク吸収性を有する基材上に、多孔質インク受容層を形成したインクジェット記録用媒体であって、炭素数が8以上のカルボン酸を基材中または多孔質インク受容層中に含有し、かつ上記基材は、細孔半径がインク受容層の有する細孔の平均細孔半径の3倍以下の細孔を、基材の単位面積当たりの容積として $2\sim 1000\text{ cm}^3/\text{m}^2$ を有することを特徴とするインクジェット記録用媒体。

【請求項2】 炭素数が8以上のカルボン酸の含有量が、記録用媒体の単位面積当たり $0.01\sim 1.0\text{ g}/\text{m}^2$ である請求項1記載の記録用媒体。

【請求項3】 上記基材が、無機粒子を $0.1\sim 85$ 重量%内填したセルロース紙である請求項1または2記載の記録用媒体。

【請求項4】 インク受容層が、平均細孔半径 $5\sim 30\text{ nm}$ である細孔を単位重量あたりの容積として、 $0.3\sim 2.0\text{ cm}^3/\text{g}$ を有する請求項1、2または3記載の記録用媒体。

【請求項5】 インク受容層がアルミナ水和物がバインダーで結合されたものである請求項1ないし4のいずれか1に記載の記録用媒体。

【請求項6】 インク受容層の上層にさらにシリカゲル層を有する請求項1ないし5のいずれか1に記載の記録用媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用媒体に関するものであり、特に記録用媒体上に記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、かつインクの吸収能力が優れた、多色記録に適したインクジェット記録用媒体に関するものである。より具体的にいうならば、本発明におけるインクジェット記録用媒体は、色調が鮮明で、かつインクの吸収能力が優れた多色記録に適したものであり、水系染料インクを用いて記録する際に水滴が多少飛散してもインクの滲み出しが少ない記録用媒体を提供することに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、デジタルカメラやコンピュータなどのOA機器の普及に伴い、それらの画像を紙面等に記録するためのハードコピー技術が急速に発達した。ハードコピーの究極の目標は銀塩写真であり、特に、色再現性、色濃度、解像度、光沢、耐候性などをいかに銀塩写真に近づけるかが開発の課題となっている。ハードコピーの記録方式には、銀塩写真によって画像を表示したディスプレイを直接撮影するもののほか、昇華型熱転写方式、インクジェット方式、静電転写方式など多種多様の方式が知られている。

【0003】インクジェット方式によるプリンターは、フルカラー化が容易なことや印字騒音が低いことなどか

ら、近年めざましい普及を遂げている。インクジェット方式はノズルから被記録材に向けて液滴を高速で射出するものであり、インク中に多量の溶媒を含む。このためインクジェットプリンター用の被記録材は、速やかにインクを吸収し、しかも優れた発色性を有することが要求される。かかる要求には普通の紙では対応することができず、十分な解像度や吸収性が得られない。

【0004】その解決のために既に色々な提案がなされており、その中に基材の上に無機多孔質層を形成した記録シートや記録用紙を用いるものがある。それには、例えば基材上にベーマイトからなるインク受容層を設けた記録シートが知られている（特開平2-276670号公報あるいは特開平2-276671号公報等参照）。さらに先の両特性を発現させる際に使用するインク受容層の塗工量をより減少させる技術に関する提案も既になされている（特開平9-104066号公報）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このようなインクジェット記録方式の場合、耐水性・耐候性などの問題から、最近では顔料色材を用いたものや有機溶剤を用いたものも開発されつつあるが、現状では染料色材に用いた水系のインクが殆どである。このような水系インクに適したインクジェット用記録媒体は、記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、かつインクの吸収能力が優れたものではあるが、耐水性、特に水滴が飛散したような場合には、その滲み出しが問題となり、未だ充分なものではなく、本発明はそれを解決するものである。すなわち、本発明は、水系染料インクを用いてインクジェット記録方式で印字した際に、水滴が飛散してもインクの滲み出しが少ない記録媒体を提供することを目的とする。以下、本明細書では、記録用媒体の印字したインクに水が付着したときの滲み出しの起こりにくい性質を耐水性という。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明が前記課題を解決するために採用した手段、すなわち前記目的を達成するために採用した手段は、インク吸収性を有する基材上に、多孔質インク受容層を形成したインクジェット記録用媒体であって、炭素数が8以上のカルボン酸を基材中または多孔質インク受容層中に含有し、かつ上記基材は、細孔半径がインク受容層の有する細孔の平均細孔半径の3倍以下の細孔を、基材の単位面積当たりの容積として $2\sim 1000\text{ cm}^3/\text{m}^2$ を有するようにせしめたことである。そして、この手段を採用することにより先の目的を達成することを見出したものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明においては、インク受容層あるいは基材に含有せしめる炭素数8以上のカルボン酸が、記録用媒体に適度な疎水性を付与し、記録用媒体中に水が浸透することを抑制することで、インクと水との

接触を妨げて耐水性向上の機能を有するものである。これを基材等に含有せしめることにより、速やかなインク吸収性と優れた発色性を有する記録用媒体に適度な耐水性を付与することができるのである。

【0008】この炭素数が8以上のカルボン酸としては、鎖状炭化水素のカルボン酸が好ましく用いられる。炭素数が7個以下のカルボン酸の場合には、耐水性の向上の効果を充分発揮しないので採用できない。カルボン酸の炭素数は、30以下であることが好ましい。カルボン酸の炭素数が30より多い場合は、カルボン酸の溶解性が不十分で、基材または多孔質インク受容層中に含有せしめることが困難であるので好ましくない。カルボン酸の炭素数のより好ましい範囲は8～20である。このような炭素数8以上のカルボン酸としては、具体的にはカプリル酸、カプリン酸、トリデシル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等が挙げられる。

【0009】このインク受容層等に含有せしめる炭素数が8以上のカルボン酸の含有量については、全体として記録用シートの単位面積あたり0.01～1.0g/m<sup>2</sup>であるのが好ましい。その理由は、0.01g/m<sup>2</sup>未満では耐水性の効果を発現できないので望ましくなく、1.0g/m<sup>2</sup>以上ではインクの吸収性、色味等の画質に悪影響を及ぼす可能性があるので望ましくないのである。含有量については、その中でも0.05～0.5g/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。

【0010】炭素数が8以上のカルボン酸を含有せしめる部材については、基材及びインク受容層のいずれであってもよい。インクの裏抜け防止の観点では基材に含有せしめるのが好ましいが、生産性向上の点ではインク受容層に含有せしめるのが好ましい。このカルボン酸を基材等に含有せしめる方法としては、様々な方法が採用できる。基材中に含有させる方法としては、例えばカルボン酸の溶液を基材表面から含浸させる方法（基材含浸法）等が挙げられる。その際の含浸方法としてはディップ法、吸引浴過法、吹き付け法、コーターによる塗工法等が採用できる。また、インク受容層中に含有させる方法としては、例えばインク受容層を形成させる際に塗工液中にカルボン酸を添加する方法（受容層内添法）等が挙げられる。

【0011】本発明では、基材は細孔半径がインク受容層の平均細孔半径の3倍以下の細孔を一定以上の体積で有する。基材中のこの範囲の半径の細孔は、インク受容層の細孔と同程度の半径を有するため、毛細管力においてもインク受容層の細孔と同程度である。したがって、インク受容層に吸収されたインクを、基材が速やかに吸収することができる。基材にインク受容層の平均細孔半径の3倍を超える半径の細孔があったとしても、その細孔の毛細管力はインク受容層の細孔に比べて小さいので、インク受容層から基材への移行には余り寄与しない。

い。

【0012】基材において、細孔半径がインク受容層の平均細孔半径の3倍以下の細孔の容積は、基材の単位面積当たりの容積として2～1000cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>、なかでも5～500cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>であるのが好ましい。その理由は2cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>未満の場合には、基材のインク吸収性が不足するためインク受容層から基材へのインクの移行性が低下するという問題が生じるからであり、他方1000cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>を越えた場合には、インク受容層から基材へのインク移行性がそれ以上に増大せず、不必要な無機微粒子の添加などが必要になるという問題が生じるからである。

【0013】使用可能な基材には、セルロース紙、合成紙、多孔性高分子フィルム、不織布などがある。例えば、パルプなどの繊維間には無機微粒子を内填した基材、高分子フィルムに無機微粒子を内填して多孔性を付与した基材等が好ましく使用できる。この場合、無機微粒子は、基材の厚さ方向全体に配合されていてもよく、インク受容層との境界部付近に偏在していてもよい。

【0014】基材に無機微粒子を内填させる方法としては、パルプに混合して抄紙する方法および紙に無機微粒子を含むゾル液を含浸させる方法、高分子物質に混合してフィルム状にする方法などが挙げられる。含浸の方法としては、ディップ法や吸引浴過法、吹き付け法、さらにはコーターによる塗工法等が好ましく採用できる。基材形成物質中の無機微粒子の添加量は、基材に対して0.1～85重量%（外掛基準）が好ましく、特に1～80重量%（外掛基準）がより好ましい。

【0015】無機微粒子としては、平均粒子直径が20から200nmのものが好ましく使用され、なかでも、アルミナゾル、シリカゾルなどのように微細な粒子として分散したゾルから得られるものが好ましい。この場合上記平均粒子直径は凝集粒子の直径である。このようなゾルを乾燥して得られるキセロゲルは微細な細孔を多く含むので、比較的少量の添加で十分な効果を挙げる事ができる。基材中にはバインダー成分やその他の添加成分が含まれていてもよい。ただし含浸法で無機微粒子を配合する場合、バインダー成分を含有すると紙繊維中に十分浸透しないので、バインダー成分を含まないゾル液を使用するのが好ましい。

【0016】多孔質インク受容層の構造については、無機微粒子がバインダーで結合された構成であることが好ましい。インク受容層の無機微粒子としてはアルミナ水和物が好ましく、特に色素を良く吸収定着することからペーナイトが好ましい。ここでペーナイトはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O（n=1～1.5）の組成式で表されるアルミナ水和物の凝集体である。

【0017】そして、そのインク受容層については、平均細孔半径は5～30nmが好ましく、より好ましくは5～15nmがよい。細孔容積は0.3～2.0cm<sup>3</sup>

／gが好ましく、より好ましくは0.5～1.5cm<sup>3</sup>／gがよい。この場合には、十分な吸収性を有しかつインク受容層の透明性も良好である。またインク受容層はその透明性が高いほど、色濃度が高く高品質な画像を得ることができる。

【0018】多孔質インク受容層を製造する際に用いられるバインダーとしては、でんぷんまたはその変性物、ポリビニルアルコール（PVA）またはその変性物、スチレンブタジエンゴム（SBR）ラテックス、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）ラテックス、ポリビニルピロリドン（PVP）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等の有機物を用いることができる。

【0019】バインダーの使用量は、無機微粒子の5～50重量%、特に5～15重量%を採用することが好ましい。バインダーの使用量が5重量%未満の場合はインク受容層の強度が不十分になるおそれがあり、逆に50重量%を超える場合にはインクの吸収性が不十分になるおそれがあるのでそれぞれ好ましくない。

【0020】基材上に、インク受容層を形成する方法としては、無機微粒子にバインダーと溶媒を加えて好ましくはゾル状塗工液にし、これを基材に塗布した後乾燥する方法が好ましい。無機微粒子の原料としてアルミナゾルを用いる場合は、透明性の良好なベーマイトのインク受容層が形成できるので好ましい。塗布方法には、例えば、ダイコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、バーコーター、コンマコーターなど通常の塗布方法を適宜用いることができる。塗工液の溶媒としては水系、非水系のいずれも採用できる。

【0021】インク受容層の塗工量は、プリンターの仕様などによって適宜選択され、一般には乾燥状態で2～60g/m<sup>2</sup>が好ましい。塗工量が2g/m<sup>2</sup>に満たない場合は、鮮明な色を発現しないおそれがあるので好ましくない。塗工量が60g/m<sup>2</sup>を超える場合は、不必要に材料を消費したりインク受容層の強度が低下するおそれがあるので好ましくない。インク受容層の塗工量が5～25g/m<sup>2</sup>の場合は特に好ましい。

【0022】上記多孔質インク受容層の上層に更にシリカゲル層を形成せしめることもでき、その場合には、ベーマイト多孔質層単独の場合に比べて耐擦傷性が向上するので、好ましい、中でも、シリカゾルを塗工して得られるシリカゲル層である場合には、特に好ましい。インクが付与されたときには、このシリカゲル層はインクを通過させることが必要である。

【0023】該シリカゲル層は、シリカゾルをバインダー溶液中に分散させて好ましくはゾル状塗工液にし、これを塗布した後、乾燥することによりシート表面に強固に付着させることができる。塗布方法としては、ディップ法やコーターを用いる方法など通常の塗布方法を適宜用いることができる。通常のシリカゾルとしては、平均

粒子直径が5～200nm、好ましくは10～90nm、固形分濃度が1～20重量%のものを使用するのが好ましい。

【0024】シリカゾルに混合するバインダーとしてはベーマイト多孔質層を形成するとき用いたものと同様のバインダーが使用できるが、特にケイ素含有ポリビニルアルコールなどのケイ素含有ポリマーを使用するのが好ましい。バインダーの使用量は、シリカゾルの固形分（SiO<sub>2</sub>換算）に対して1～30重量%（外掛基準）が好ましい。

【0025】シリカゲル層の厚さについては、0.1～30μmが好ましい。この層の厚さが0.1μm未満の場合は、耐擦傷性改善の効果が不十分であり、所望の効果が得られない。またこの層の厚さが30μmを超える場合には、インク受容層の透明性及び吸収性が損なわれるおそれがあるので好ましくない。

【0026】これら基材、多孔質インク受容層及びシリカゲル層には種々の添加剤が含まれていてもよい。例えば、紫外線吸収剤や退色防止剤、にじみ防止剤、黄変防止剤のような耐久性向上を目的としたもの、消泡剤や減粘剤あるいはゲル化剤のような製造性向上を目的としたもの、さらには蛍光増白剤のような付加価値の付与を目的としたものなど、適宜必要に応じて添加することができる。また、本発明の上記記録用媒体を使用してインクジェット方式により印刷する方法としては、既知の各種方法が採用でき、何等限定されることはない。

【0027】

【実施例】本発明に該当する記録用媒体と本発明に該当しない記録用媒体とを用いて、それぞれについて、水性インクで印字して水滴落下前後の色濃度を測定して、変化率を求め、耐水性を評価する。

【0028】（例1）基材に細孔を持つ市販の合成紙（ビービージー・インダストリーズ・インコーポレイティッド製、商品名：TESLIN、厚さ178μm：シリカを含有したポリエチレンからなる多孔質フィルムを用いた。基材表面に、ステアリン酸のエタノール溶液（1重量%）を片面からのみ約5秒間含浸させ、その後引き上げて風乾させた。なお、その際の酸含有量は0.15g/m<sup>2</sup>であった。

【0029】次に、アルミナゾル100重量部（固形分換算）にポリビニルアルコールを11重量部（固形分換算）と水を加えて、総固形分濃度16.5重量%の塗工液を調製した。この塗工液を上記基材のステアリン酸を含浸した面にバーコーターを用いて塗布し、70℃のオーブンにて数分間乾燥して、乾燥時の担持量が10g/m<sup>2</sup>のベーマイト多孔質層を形成した。

【0030】これとは別に同様なベーマイト多孔質層をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に形成して、窒素吸脱着法で細孔分布を測定したところ、平均細孔半径は11nm、細孔容積は0.9cm<sup>3</sup>/gで

あった。また、これについて多孔質層を形成する以前で、かつステアリン酸を含浸する前に、窒素吸脱着法で細孔分布を測定したところ、基材における半径が33nm以下の細孔は、単位面積当たりの細孔容積が96cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>であり、その中でも、細孔半径が5～30nmの細孔は、基材単位面積当たりの細孔容積が93cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>であった。なお、窒素吸着法による細孔分布の測定は、ガス吸着、脱着アナライザー（コールター社製：商品名オムニソープ360）を用いた。

【0031】（例2）基材としては例1と同一のものを使用した。ただし、この例の場合にはステアリン酸のエタノール溶液による含浸は行わなかった。次に、この基材に多孔質層を形成する塗工液として、アルミナゾル100重量部（固形分換算）にポリビニルアルコール11重量部（固形分換算）、ステアリン酸1重量部（固形分換算）及び水を加えて、総固形分濃度16.5重量%の塗工液を調整した。この塗工液を前記基材にバーコーターを用いて塗布し、70℃のオーブンにて数分間乾燥して、乾燥時の担持量が11g/m<sup>2</sup>のペーマイト多孔質層を形成した。

【0032】例3（比較例）

例1において、ステアリン酸溶液で含浸しない点を除き、例1と同じ記録用媒体を形成した。ただし、このときのペーマイトの乾燥時の担持量は10g/m<sup>2</sup>である。

【0033】【耐水性評価】例1～3の記録用媒体のペーマイト塗工面に、インクジェットプリンター（キャノン株式会社製、商品名：BJC-240J）により、カラー印刷を行って印刷物の耐水性評価を行った。評価には、シアン、マゼンタ、イエローを印刷して混色のブラックのベタを印字するパターンを使用した。これにスボイトで水滴を滴下し、30秒間静置した後、印刷表面をキズつけない様に水滴を除去し、風乾させた。

【0034】印刷物における水滴滴下前と滴下後の色濃度を測定し、耐水性を評価し、その結果を表1に示す。この場合、耐水性が高ければ滴下前後の色濃度の変化は少ない。また耐水性が低ければ色濃度の低下が大きく、かつ色濃度変化も大きい。評価した結果においては、例1及び例2の記録用媒体は色濃度変化が5%以下と小さいのに対し、例3では、色濃度の低下も大きく、かつ色濃度変化も30%近くと大きかった。その測定は以下のとおり行った。

【0035】【色濃度測定】例1～3の記録用媒体のペーマイト塗工面にインクジェットプリンターで印刷した記録画像について、水滴滴下前後の色濃度の測定を色濃度計（GRETAG社製、商品名：SPM100-II）を使用して行った。

【0036】

【表1】

サンプル	耐水性評価（色濃度）		
	水滴滴下前	水滴滴下後	変化率(%)
例1	1.93	1.89	2
例2	1.92	1.86	3
例3（比較例）	1.91	1.42	26

【0037】

【発明の効果】本発明のインクジェット記録用媒体は、記録された画像や文字の濃度が高く、色調が鮮明で、かつインクの吸収能力が優れた多色記録に適したものである。

り、しかも水系染料インクを用いて記録する際に水滴が多少飛散してもインクのしみ出しを少なくした卓越した効果を奏する記録用媒体である。

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] It is related with the medium for ink-jet record suitable for the multicolor record in which the concentration of this invention of the picture image especially recorded on the medium for record about the medium for ink-jet record or a character was high, and the color tone was clear, and the absorptance of ink was excellent. If it says more concretely, in case the medium for ink-jet record in this invention will have a clear color tone, and it will be suitable for the multicolor record excellent in the absorptance of ink and it will record using drainage-system color ink, even if waterdrop disperses somewhat, it is related with ink oozing and \*\* offering the few medium for record.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in connection with the spread of OA equipment, such as a digital camera and a computer, the hard copy technique for recording those picture images on space etc. progressed quickly. The ultimate target of hard copy is a silver salt photograph, and it has been the technical problem of a development how color-reproduction nature, a depth of shade, resolution, gloss, weatherability, etc. are brought especially close to a silver salt photograph. Although the display which displayed the picture image on the recording method of hard copy with the silver salt photograph is radiographed, various methods, such as an others and sublimation type hot-printing method, an ink-jet method, and an electrostatic imprint type method, are learned.

[0003] The printer by the ink-jet method has accomplished spread remarkable in recent years from that full-color-izing is easy, a printing ambient noise being low, etc. An ink-jet method injects a drop towards a recorded material from a nozzle at high speed, and contains a lot of solvents in ink. For this reason, the recorded material for ink jet printers absorbs ink quickly, and it is required that it has the coloring nature which was moreover excellent. In ordinary paper, it cannot correspond to such a demand, and sufficient resolution or a sufficient absorptivity are not obtained.

[0004] The resolution is already benefited for various proposals, and the thing using the record sheet and the record form in which the inorganic porous layer was formed on the base material is in it. The record sheet which prepared the ink acceptance layer which consists of a Boehmite for example, on the base material is known by it (references, such as JP,2-276670,A or JP,2-276671,A). The proposal about the technique of decreasing more the amount of coatings of the ink acceptance layer used in case both previous properties are made discovering furthermore is already also made (publication-number 104066 [ nine to ] official report).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although the thing using the thing and organic solvent which used pigment color material is also being recently developed from problems, such as durability and weatherability, in the case of such an ink-jet recording method, the ink of the drainage system which used the color for color material in the present condition is almost the case. Although the record medium for ink jets suitable for such drainage-system ink has the high concentration of the recorded picture image or a character, and a color tone is clear and it is the thing excellent in the absorptance of ink, durability and when especially waterdrop disperses, it oozes and \*\* poses a problem, it is not yet enough and this invention is the thing which solves it. Namely, this invention aims at ink oozing and \*\* offering a few record medium, even if waterdrop disperses, when it prints

by the ink-jet recording method using drainage-system color ink. Hereafter, on these specifications, the property in which ooze when water adheres to the ink which the medium for record printed, and \*\* seldom happens is called durability.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The means adopted in order to attain the means adopted in order that this invention might solve the aforementioned technical problem, i.e., the aforementioned purpose It is the medium for ink-jet record in which the porous material ink acceptance layer was formed on the base material which has an ink absorptivity. A carbon number contains eight or more carboxylic acids in a base material or a porous material ink acceptance layer. and the above-mentioned base material A pore radius is having made  $2-1000\text{cm}^3/\text{m}^2$  be made to have 3 or less times [ of the mean pore radius of the pore which an ink acceptance layer has ] pore as a capacity per unit area of a base material. And it finds out attaining the previous purpose by adopting this means.

[0007]

[Embodiments of the Invention] In this invention, an eight or more carbon numbers [ an ink acceptance layer or a base material is made to contain ] carboxylic acid gives a moderate hydrophobic property to the medium for record, and it is suppressing water \*\*\*\*ing in the medium for record, and a contact in ink and water is barred and it has the function of waterproof enhancement. Moderate durability can be given the medium for record which has the coloring nature which was excellent with the quick ink absorptivity by making a base material etc. contain this.

[0008] As eight or more carboxylic acids, the carboxylic acid of a chain-like hydrocarbon is preferably used for this carbon number. Since the effect of the enhancement in durability is not enough demonstrated when a carbon number is a carboxylic acid below a septet, it is not employable. The carbon number of a carboxylic acid has desirable \*\*\*\*\* at 30 or less. When there are more carbon numbers of a carboxylic acid than 30, the solubility of a carboxylic acid is inadequate, and since it is difficult for you to make it contain in a base material or a porous material ink acceptance layer, it is not desirable. The more desirable domains of the carbon number of a carboxylic acid are 8-20. As an eight or more carbon numbers [ such ] carboxylic acid, a caprylic acid, a capric acid, a tridecyl acid, a lauric acid, a palmitic acid, stearin acid, an oleic acid, linolic acid, etc. are specifically mentioned.

[0009] It is desirable that the carbon numbers this ink acceptance layer etc. is made to contain are per [  $0.01-1.0\text{g}$  ] unit area of the sheet for record/ $\text{m}^2$  collectively about the content of eight or more carboxylic acids. The ground is that it became clear desirably that it is not desirable or more [  $1.0\text{g} // \text{m}$  ] by two less than /  $0.01\text{g} // \text{m}$  ] two since quality of image, such as the absorptivity of ink and a tint, might be affected since a waterproof effect could not be discovered. About a content, it is more desirable that it is  $0.05-0.5\text{g}/\text{m}^2$  also in it.

[0010] About the member which a carbon number makes contain eight or more carboxylic acids, you may be any of a base material and an ink acceptance layer. Although it is desirable to make a base material contain in the viewpoint of strike-through prevention of ink, it is desirable to make an ink acceptance layer contain in respect of the enhancement in a productivity. As technique of making a base material etc. containing this carboxylic acid, various technique is employable. As the technique of making it contain in a base material, the method (the base-material sinking-in method) of infiltrating the solution of a carboxylic acid from a base-material front face, for example etc. is mentioned. As the sinking-in technique in that case, the dipping method, a suction-filtration method, a blasting method, the coating method by the coating machine, etc. are employable. Moreover, as the technique of making it contain in an ink acceptance layer, in case an ink acceptance layer is made to form for example, the technique (the acceptance \*\*\*\*\* method) of adding a carboxylic acid etc. is mentioned into coating liquid.

[0011] By this invention, as for a base material, a pore radius has 3 or less times [ of the mean pore radius of an ink acceptance layer ] pore by the volume more than fixed. Since the pore of the radius of this domain in a base material has a radius of the same grade as the pore of an ink acceptance layer, it is of the same grade as the pore of an ink acceptance layer also in the vas-capillare force. Therefore, a base material can absorb quickly the ink absorbed by the ink acceptance layer. Though the pore of the radius exceeding 3 times of the mean pore radius of an ink acceptance layer is in a base material, compared with the pore of an ink acceptance layer, the vas-capillare force of the pore



is the parvus, and is seldom contributed to a conversion in a base material from an ink acceptance layer.

[0012] As for the capacity of 3 or less times [ of the mean pore radius of an ink acceptance layer ] pore, in a base material, it is desirable that a pore radius is 5-500cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> as a capacity per unit area of a base material also in 2-1000cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>. The ground is that the problem that in the case of less than two 2cm<sup>3</sup>/m are because the problem that the translatability of the ink to a base material falls arises from an ink acceptance layer since the ink absorptivities of a base material run short, and the ink translatability to a base material does not increase more than it from an ink acceptance layer, but addition of unnecessary non-subtlety grain etc. is needed when 1000cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> of another side is exceeded arises.

[0013] There are cellulose paper, a synthetic paper, a porous high polymer film, a nonwoven fabric, etc. in an usable base material. For example, the base material which inner-\*\*ed non-subtlety grain among fiber, such as pulp, the base material which inner-\*\*ed non-subtlety grain to the high polymer film, and gave porosity to it can use it preferably. In this case, non-subtlety grain may be blended in the whole thickness orientation of a base material, and may be unevenly distributed near the boundary section with an ink acceptance layer.

[0014] The technique of infiltrating the sol liquid which contains non-subtlety grain in the technique and paper which mix and carry out paper making of the non-subtlety grain to pulp as technique of making it inner-\*\*ing at a base material, the technique of mixing to a polymeric material and making it into the shape of a film, etc. are mentioned. As the technique of sinking in, the dipping method, a suction-filtration method, a blasting method, the coating method according to a coating machine further, etc. can adopt preferably. The addition of the non-subtlety grain in a base-material morphogenetic substance has 0.1 - 85 desirable % of the weight (sotogake criteria) to a base material, and its 1 - 80 % of the weight (sotogake criteria) is more desirable especially.

[0015] That by which a 20 to 200nm thing is preferably used, and a mean particle diameter is obtained from the sol distributed as detailed grain like the alumina sol and the silica sol especially as non-subtlety grain is desirable. In this case, the above-mentioned mean particle diameter is a diameter of a floc. Since the xerogel obtained by drying such a sol contains many detailed pores, it can mention effect sufficient by comparatively little addition. A binder component and other addition components may be contained in the base material. However, since it will not permeate enough into paper fiber if a binder component is contained when blending non-subtlety grain by the sinking-in method, it is desirable to use the sol liquid which does not contain a binder component.

[0016] About the structure of a porous material ink acceptance layer, it is desirable that it is the configuration that non-subtlety grain was combined with the binder. As non-subtlety grain of an ink acceptance layer, a hydrated alumina is desirable, and since absorption fixing is improved especially coloring matter, a Boehmite is desirable. A Boehmite is the floc of the hydrated alumina expressed with the empirical formula of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nH<sub>2</sub>O (n=1-1.5) here.

[0017] And about the ink acceptance layer, a mean pore radius has desirable 5-30nm, and its 5-15nm is more preferably good. 0.3-2.0cm<sup>3</sup>/g of pore volume is desirable, and its 0.5-1.5cm<sup>3</sup>/g is more preferably good. In this case, it has sufficient absorptivity and the transparency of an ink acceptance layer is also good. Moreover, an ink acceptance layer can acquire the picture image with it so that the transparency is high. [ a high depth of shade and ] [ quality ]

[0018] As a binder used in case a porous material ink acceptance layer is manufactured, the organic substance, such as starch or its denaturation object, polyvinyl alcohol (PVA) or its denaturation object, a styrene-butadiene-rubber (SBR) latex, an acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) latex, a polyvinyl pyrrolidone (PVP), and a carboxymethyl cellulose (CMC), can be used.

[0019] Especially the amount of the binder used has the desirable thing of non-subtlety grain for which 5 - 15 % of the weight of \*\*s is adopted five to 50% of the weight. Since there is a possibility that the intensity of an ink acceptance layer may become inadequate when the amount of the binder used is less than 5 % of the weight, and there is a possibility that the absorptivity of ink may become inadequate in exceeding 50 % of the weight conversely, it is not desirable respectively.

[0020] The technique of drying, after adding a binder and a solvent to non-subtlety grain, making it sol-like coating liquid preferably and applying this to a base material as the technique of forming an ink acceptance layer on a base material is desirable. Since the ink acceptance layer of the good

Boehmite of transparency can be formed when using an alumina sol as a raw material of non-subtlety grain, it is desirable. Usual method of applications, such as for example, a die coating machine, a roll coater, an air knife coating machine, a blade coating machine, a rod coating machine, a bar coating machine, and a comma coating machine, can be suitably used for a method of application. As a solvent of coating liquid, both a drainage system and a non-drainage system are employable.

[0021] The amount of coatings of an ink acceptance layer is suitably chosen by the specification of a printer etc., and, generally 2-60g/m<sup>2</sup> is desirable at a dryness. Since there is a possibility that a clear color may not be discovered when the amount of coatings does not fulfill 2g/m<sup>2</sup>, it is not desirable. Since a material is consumed superfluously or there is a possibility that the intensity of an ink acceptance layer may fall when the amount of coatings exceeds 60g/m<sup>2</sup>, it is not desirable. It is desirable especially when the amounts of coatings of an ink acceptance layer are 5-25g/m<sup>2</sup>.

[0022] Since a silica gel layer can also be made to form in the upper layer of the above-mentioned porous material ink acceptance layer further and abrasion-proof nature improves in that case compared with a Boehmite porous-layer independent case, it is desirable. It is desirable especially when it is the silica gel layer which carries out the coating of the silica sol and is obtained especially. When ink is given, this silica gel layer needs to pass ink.

[0023] After this silica gel layer distributes a silica sol in a binder solution, and it uses it as sol-like coating liquid preferably and it applies this, it can be made to adhere to a sheet front face firmly by drying. Usual method of applications, such as the technique using the dipping method and a coating machine as a method of application, can be used suitably. As a usual silica sol, it is desirable that a mean particle diameter uses that are 10-90nm and 5-200nm of whose solid-content concentration is 1 - 20 % of the weight preferably.

[0024] Although the same binder as what was used when forming a Boehmite porous layer as a binder mixed to a silica sol can be used, it is desirable to use silicon inclusion polymers, such as silicon inclusion polyvinyl alcohol, especially. The amount of the binder used has 1 - 30 desirable % of the weight (sotogake criteria) to the solid content (SiO<sub>2</sub> conversion) of a silica sol.

[0025] About a silica gel layer thickness, 0.1-30 micrometers is desirable. When this layer thickness is less than 0.1 micrometers, the effect of an abrasion-proof nature improvement is inadequate, and a desired effect is not acquired. Moreover, since there is a possibility that the transparency and the absorptivity of an ink acceptance layer may be spoiled when this layer thickness exceeds 30 micrometers, it is not desirable.

[0026] Various additives may be contained in these base materials, the porous material ink acceptance layer, and the silica gel layer. for example, an ultraviolet ray absorbent, a fading inhibitor, a blot inhibitor, and yellowing -- the thing aiming at enhancement in manufacturability like the thing aiming at enhancement in endurance like an inhibitor, a defoaming agent, an adhesiveness-reducing agent, or a gelling agent, the thing aiming at grant of the value added still like a fluorescent brightener, etc. can be added suitably if needed. Moreover, as the technique of printing with an ink-jet method using the above-mentioned medium for record of this invention, various known technique can be adopted and it is not limited at all.

[0027]

[Example] Using the medium for record which does not correspond to the medium for record applicable to this invention, and this invention, about each, it prints in water-soluble ink, the depth of shade before and behind waterdrop instillation is measured, it asks for rate of change, and durability is evaluated.

[0028]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The above-mentioned base material is a medium for ink-jet record by which it is characterized by being the medium for ink-jet record in which the porous material ink acceptance layer was formed on the base material which has an ink absorptivity, and for a carbon number containing eight or more carboxylic acids in a base material or a porous material ink acceptance layer, and having 2-1000cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> for 3 or less times [ of the mean pore radius of the pore in which an ink acceptance layer has / a pore radius ] pore as a capacity per unit area of a base material.

[Claim 2] The medium for record according to claim 1 whose contents of eight or more carboxylic acids a carbon number is per [ 0.01-1.0g ] unit area of the medium for record/m<sup>2</sup>.

[Claim 3] The medium for record according to claim 1 or 2 whose above-mentioned base material is the cellulose paper which \*\*ed inorganic grain in 0.1 - 85 % of the weight.

[Claim 4]